MAN4107PT 06/08R1

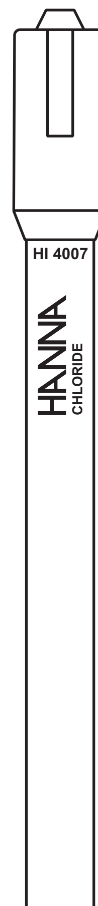
GARANTIA

Os eléctrodos de Iões Específicos da Hanna Instruments possuem garantia para defeitos em materiais e manufactura durante 6 meses a partir da data de compra, desde que utilizados para a sua finalidade e mantidos de acordo com as instruções. Se não funcionam na primeira utilização contacte imediatamente o seu revendedor. Danos devidos a acidentes, má utilização, má aplicação, padronização ou falta de manutenção prescrita não são cobertos pela garantia.



www.hannacom.pt





Manual de Instruções

HI 4007 Meia-Célula
HI 4107 Combinado

Eléctrodo de Iões Específicos de Cloreto



HI 4007 Meia-Célula de Cloreto
HI 4107 Eléctrodo Combinado de Cloreto

I. Introdução:

O HI 4007 e HI 4107 da Hanna são eléctrodos de iões específicos desenhados para a medição de iões de cloreto em soluções aquosas. O HI 4007 é um eléctrodo meia-célula, que requer uma referência separada. O HI 4107 é um eléctrodo de iões específicos combinado.

II. Especificações

Tipo: Eléctrodo de Estado Sólido com pastilha de Cloreto de Prata.

Iões medidos: Cloreto (Cl^-)

Gama de medição: 1.0 M a 5 X 10^{-5} M
35,500 a 1.8 ppm

Iões inteferentes: Cianeto e Mercúrio devem estar ausentes. O rácio do ião interferente para Cl^- deve ser menor que o rácio abaixo indicado:

1.0	para I^-	iodeto
3.5	para Br^-	bromo
	para CO_3^{2-}	carbonato
1.0	para OH^-	hidróxido
0.01	para $S_2O_3^{2-}$	tiosulfato

Temperatura de funcionamento: 0-80°C

pH de funcionamento: 2-11 pH

Dimensões: 12 mm (OD) X 120 mm inserção nominal

Ligação: BNC

XV. Tabelas de Conversão

Para Cl^-	Multiplique por
Moles/L (M) para ppm (mg/L)	3.500 x 10^4
ppm (mg/L) para M (moles/L)	2.857 x 10^{-5}

Titulação

Pode ser utilizado um eléctrodo de Cloreto como um indicador que segue o progresso e detecta o endpoint de uma titulação de iodeto, que contém amostras com nitrato de prata. O eléctrodo pode ser utilizado em amostras coloridas, ou amostras com força iónica alta ou variável para aumentar a precisão da determinação. Durante a titulação, o sensor segue a diminuição na concentração de Iodeto, enquanto são adicionadas pequenas quantidades de titulante de nitrato de prata. A prata reage com os iões de iodeto, formando um precipitado de iodeto de prata. No end point estequiométrico, ocorre uma grande alteração no mV. As medições podem ser automatizadas, utilizando um Titulador HI 901 da Hanna, ou tituladas manualmente.

XIII.pH

O HI 4107 e HI 4007 podem ser utilizados em soluções com valores entre 2 e 11. As amostras que se encontram para além desta gama, devem ser ajustadas com padrão de pH de acetato. Ver a Secção VI.

XIV. Armazenamento e Cuidados dos sensores HI 4007 e HI 4107

O sensor HI 4007 pode ser armazenado em padrões muito diluídos ($<10^{-3}$M) por breves períodos de tempo e devem ser armazenados com a tampa de protecção, quando não utilizados.

O eléctrodo de combinaçãoHI 4107 pode ser deixado em padrões diluídos ($<10^{-3}$ M), durante curtos períodos de tempo.

Para armazenamento a longo tempo, o eléctrodo deve ser drenado e lavado de sais com água destilada ou desionazada. Desaperte a tampa superior e mova a manga externa pelo cabo acima. Embrulhe a junção cerâmica na haste interna com Parafilm® ou outro selante. Coloque a tampa de protecção fornecida sobre a membrana do sensor. Armazene o eléctrodo desmontado e seco na caixa de armazenamento fornecida, com o eléctrodo.

III. Teoria de Funcionamento:

Os eléctrodos de cloreto HI 4007 ou HI 4107 são aparelhos potenciométricos utilizados para a determinação rápida de iões de cloreto livre em água subterrânea, água de caldeira e água potável. O eléctrodo funciona como um sensor ou condutor iónico. O HI 4007 requer um eléctrodo de referência separado, para completar o seu circuito electrónico. O HI 4107 incorpora um eléctrodo de referência. A pastilha de iodeto de prata é praticamente insolúvel nas soluções de teste em medição e produz uma alteração potencial, devido a alterações na actividade de iões de cádmio da amostra. Quando a força iónica da amostra é fixada pela adição de ISA, a voltagem é proporcional à concentração de iões de iodeto na solução e o eléctrodo segue a equação de Nernst.

$E = E_a + 2.3\ RT/nF$ registo $A_{ião}$

E= potencial observado

E_a= voltagens referência e fixas internamente

R= constante de gás (8.314 J/K Moles)

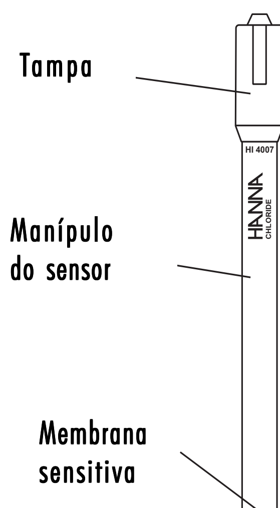
n= Carga no ião (-1)

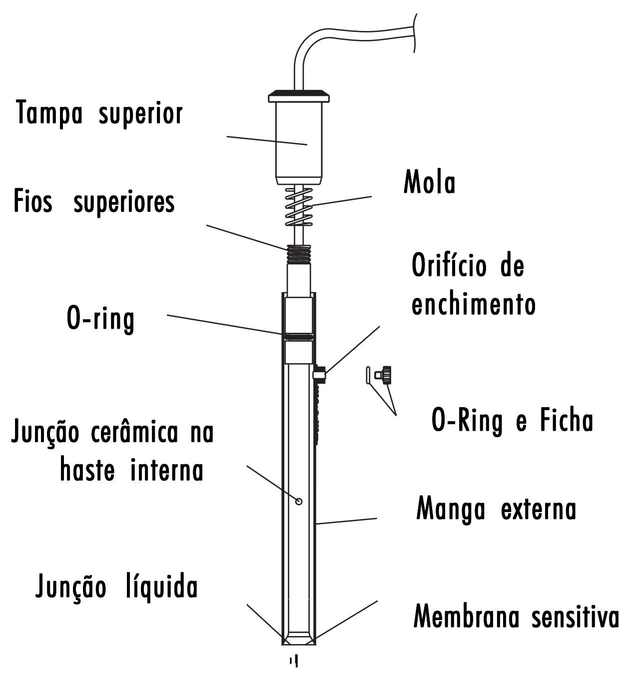
A_i=actividade de iões na amostra

T= temperatura absoluta em K

F= constante Faraday (9.648×10^4 C/equivalente)

IV. Elementos do desenho dos eléctrodos HI 4007 e HI 4107





XII. Outras técnicas de Medição

Adição conhecida (para Cl^-)

Uma concentração desconhecida pode ser determinada, adicionando uma quantidade conhecida (volume e concentração) de ião a um volume conhecido da amostra. Esta técnica é denominada Adição Conhecida. O método pode usar um slope de sensor ideal, mas os slopes determinados actualmente na temperatura da medição devem ser usados, se conhecidos. Este método é pré-programado com o medidor da Hanna HI 4222 pH/ISE/mV, o que simplifica muito o método.

Exemplo: Determinação de ião de cloreto com adição conhecida.

1. Uma amostra de 50 mL de concentração conhecida (Vsample) é colocada num copo plástico limpo com um sensor de cloreto. Adicione 2 mL de padrão de pH de acetato ou HI 4000-00 ISA ($V_{ISA)}$ OU se existem interferências de eléctrodo de cloreto I, adicione 50 mL de reagente oxidante (V_{ISA}). Misture bem e registe o valor de mV estável. (mV 1)
2. É adicionado 5 mL (Vstd) de 10^{-3}M (Cstd) ao copo e o valor de mV diminui. A concentração de cloreto desconhecida na amostra original (Csample) pode ser determinada pela seguinte equação.

$$C_{sample} = \frac{C_{standard} V_{standard}}{(V_T)10^{\Delta E/S} - (V_{S'})} \left(\frac{V_{S'}}{V_{sample}} \right)$$

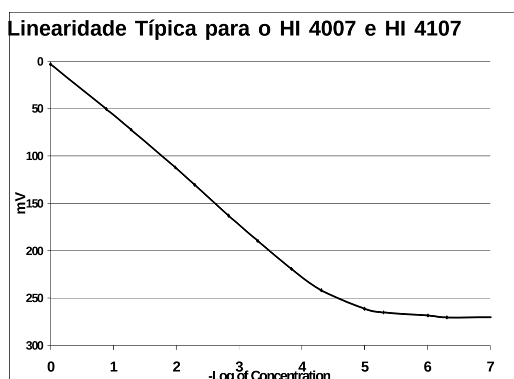
$$(V_{sample} + V_{standard} + V_{ISA}) = V_T$$

$$(V_{sample} + V_{ISA}) = V_{S'}$$

3. O procedimento pode ser repetido com uma segunda adição de padrão, para verificar o slope e funcionamento do método.

Procedimento

1) Siga as secções VIII e IX para preparar os sensores, para a medição.
2) Siga a secção VI para preparar os padrões/soluções. Os padrões devem estar dentro da gama de interesse.
   2 mL de HI 4000-00 ISA, ou padrão de pH de acetato, são adicionados a 100 mL de ambas as amostras e padrões ou parte iguais de reagente oxidante e os padrões/amostras são misturados. Adicione a barra de agitação e misture, antes de efectuar medições. As medições que utilizam o reagente oxidante, devem ser efectuadas 10 minutos após misturar e não deve permitir que reaja por mais tempo.
3) Siga a secção VII, Guia Geral, para optimizar a programação de teste.
4) Durante a calibração, é melhor iniciar primeiro com amostras de concentrações mais baixas. Aguarde por uma medição estável, antes de registar valores. Em concentrações mais baixas, são necessários equilíbrios mais longos.
5) Para prevenir o transporte e contaminação de amostras, enxague os sensores com água desionizada e seque cuidadosamente entre amostras.



V. Equipamento necessário:

- Eléctrodo de junção dupla da Hanna HI 5315, com solução de enchimento HI 7072, para o HI 4007.
- Medidor de pH/ISE/mV da Hanna HI 4222 ou outro medidor de iões ou pH/mV adequado. (Nota: papel milimétrico/linear é útil se não estiver disponível um medidor ISE (ião)).
- O agitador magnético da Hanna HI 180 ou equivalente, com barras de agitação (HI 731320). (Nota: isole os copos do aquecimento do motor do agitador, colocando material isolante como espuma ou cortiça, entre eles).
- Suporte de eléctrodo da Hanna HI 76404, ou equivalente.
- Copos plásticos (HI 740036P) ou outro recipiente de medição adequado.

VI. Soluções necessárias para medições de Cloreto

Seleccione o padrão Hanna Instruments apropriado e ISA da lista abaixo:

Padrão de Cloreto de Sódio 0.1 M, 500mL	HI 4007-01
Padrão de Cloreto 100 ppm, 500 mL	HI 4007-02
Padrão de Cloreto 1000 ppm, 500 mL	HI 4007-03
ISA, 500 mL	HI 4000-00

Usando pipetas volumétricas e utensílios de vidro, faz com que as diluições em série aproximadamente quebrem a concentração das amostras. Os padrões com concentrações < 10^{-3} M (35.5 ppm) devem ser preparados diariamente.

Dois mL de ISA da Hanna para Eléctrodos de Haleto (HI 4000-00) devem ser adicionados a 100 mL de amostra ou padrão. Pode também ser usado um padrão de pH de acetato preparado pelo utilizador, para ajustar as amostras a aproximadamente 4 pH. Adicione 2 mL por 100 mL de amostra ou padrão. Prepare 250 mL, dissolvendo 19.5 g de acetato de amónio e 15.0 mL de ácido acético glacial em 200 mL de água desionizada e diluindo para o volume.

Pode ser utilizado um reagente oxidante, fornecido pelo utilizador, para suprimir interferências como hidróxido, sulfito, bromo, amónia ou cianeto. Misturam-se 50 mL deste reagente com 50 mL de amostra ou padrão. Permita que a amostra se misture 10 minutos antes de efectuar as medições. Deite logo fora as amostras e padrões, pois o cloreto contido neles oxida, quando repousa, tornando-os ilegíveis. Não permita que os eléctrodos permaneçam nesta solução por longos períodos de tempo. Trabalhe sob uma chaminé e proteja os olhos e pele. Prepare o reagente oxidante, diluindo 6.25 mL de ácido nitrico concentrado de grau analítico em aproximadamente 800 mL de água desionizada. Misture cuidadosamente. Dilua para 1 litro. Adicione 10 mL a 100 mL de padrão ou amostra.

VII. Guias Gerais

- Os padrões de calibração e as soluções de amostras, devem ter a mesma força iónica. Deve ser adicionado ISA, padrão acetato ou reagente oxidante a ambas as amostras e padrões no mesmo rácio.
- Os padrões de calibração e soluções de amostras devem estar à mesma temperatura.
- Isole termicamente o copo com o padrão ou amostra do agitador magnético.
- Os padrões de calibração e soluções de amostra devem ser agitados à mesma taxa, usando barras de agitação TFE, de tamanho idêntico.
- Enxague os eléctrodos com água destilada ou desionizada entre amostras e seque cuidadosamente com um toalhete de laboratório ou outro absorvente descartável. Não esfregue os eléctrodos..
- Pré-mergulhando o sensor de cloreto num padrão diluído, optimizará a resposta. Use concentrações a aproximadamente 10^{-3} M ou menos.
- A superfície da pastilha arranhada, corroída ou oxidada pode causar deriva, uma perda de resposta de nível baixo, ou uma reprodutibilidade pobre. A resposta óptima pode ser restaurada, removendo a superfície danificada com a tira microabrasiva HI 4000-70

Se aparecem depósitos escuros na tira polidora mova o papel ligeiramente e continue a polir.

- Se o slope do sensor falha na janela de slope sugerida, mergulhando o sensor em padrão, pode resolver o problema.
- Se a membrana está danificada, a resposta torna-se extremamente lenta ou se o slope do eléctrodo diminui significativamente, e os procedimentos acima não ajudaram, o sensor deve ser substituído.

XI. Medição e Calibração Directa

Este método é um procedimento simples para medir muitas amostras. Um medidor de leitura ISE directa (HI 4222 ou equivalente) determina a concentração do desconhecido por uma leitura directa após calibrar o medidor com os padrões. O medidor é calibrado com um ou dois padrões acabados de fazer, na gama de medição linear dos desconhecidos. Em regiões não lineares, são necessários mais padrões de calibração. Os desconhecidos são lidos directamente.

Em níveis muito baixos de cloreto, devem ser empregues precauções especiais para medições reprodutíveis. A água utilizada para os padrões, deve ser livre de cloreto e os sensores e os utensílios de vidro devem ser repetidamente enxaguados com esta água, para prevenir o transporte. Aconselha-se a utilização de água desgaseificada em padrões de menor concentração, para prevenir a oxidação do iodeto para iodo. Nesta região, são necessários mais pontos de calibração, e a calibração necessitará de ser repetida com mais frequência.

Pode ser utilizado um medidor de pH/mV no modo de mV, com papel milimétrico. Dois ou mais padrões acabados de fazer, que se encontram na gama de medição dos desconhecidos, são medidos em modo mV, no medidor.

Estes valores são impressos no papel milimétrico e os pontos são ligados, criando uma linha curva. Quando as amostras são medidas, os seus valores mV são convertidos para a concentração, seguindo o mV para o eixo de concentração, na impressão.

IX. Verificação Rápida do Slope do Eléctrodo

- Ligue os sensores ao medidor pH/mV/ISE.
- Coloque o medidor em modo mV.
- Coloque 100 mL de água desionizada num copo com barra de agitação.
- Coloque os eléctrodos na amostra preparada.
- Adicione 1 mL de padrão (padrão 0.1 M ou 1000 ppm) ao copo. Registe o valor de mV quando estável.
- Adicione mais 10 mL de padrão à solução. Registe o mV quando a leitura estabilizou. Este valor deve ser menor que o anteriormente registado (mais negativo).
- Determine a diferença entre os dois valores mV. Um valor aceitável para este slope, é -56 $\pm$ 4 mV.

X. Acção correctiva

- Verifique se a tampa protectora foi removida .(HI 4007)
- Verifique se a película plástica foi removida da haste interna .(HI 4107)
- Verifique se os eléctrodos estão adequadamente ligados ao medidor e se o medidor está ligado.
- Verifique se o padrão foi correctamente armazenado. Volte a fazer os padrões, se necessário.
- Se o slope do sensor não se encontra na janela de slope sugerida, mergulhando o sensor num padrão pode resolver o problema.(Escolha padrão de cloreto de 10^{-3} M ou 100 ppm).
- Uma superfície sensitiva arranhada, corroída ou oxidada pode ser polida com a tira de polimento HI 4000-70. Corte aproximadamente 2,5 cm da tira abrasiva. Use luvas de protecção. Molhe o lado fosco com água desionizada e coloque sobre a membrana danificada do eléctrodo. Coloque o seu polegar com luva contra a tira e rode para trás e para a frente, aplicando uma pressão leve. Continue a polir, até estar satisfeito com a superfície.

- Evite grandes alterações na temperatura (choque térmico), pois pode danificar o sensor.

HI 4007

- Remova a tampa de protecção da ponteira do sensor.
- Prepare o eléctrodo de referência HI 5315, enchendo o reservatório do eléctrodo com solução de enchimento, HI 7072.
- Coloque o sensor e os eléctrodos de referência no suporte de eléctrodo e ligue os conectores do cabo ao medidor.

HI 4107

- Remova o invólucro plástico de protecção que cobre a junção cerâmica, antes de montar o sensor pela primeira vez.
- Deve ser adicionada solução de enchimento referência HI 7072 diariamente, ao reservatório electrolítico, antes de utilização do eléctrodo.
- Durante a medição, utilize sempre o eléctrodo com o orifício de enchimento aberto.
- Durante a utilização normal, a solução de enchimento drenará lentamente pela punção da junção em cone, na parte inferior do eléctrodo. Perdas excessivas (>4 cm em 24 horas) não são normais. Se isto ocorrer, verifique se a tampa está apertada e se o interface entre o cone interno e o corpo exterior não possuem detritos.
- Adicione solução de enchimento diariamente, para manter uma boa pressão. Para uma resposta óptima, este nível deve ser mantido e não permitir que desça mais do que 2-3 cm, abaixo do orifício de enchimento. A solução de enchimento deve cobrir a cerâmica, que se encontra na haste interna.
- Se ocorre uma medição errada, verifique se existe matéria estranha presa próximo do cone interno. Drene e volte a encher com solução fresca.

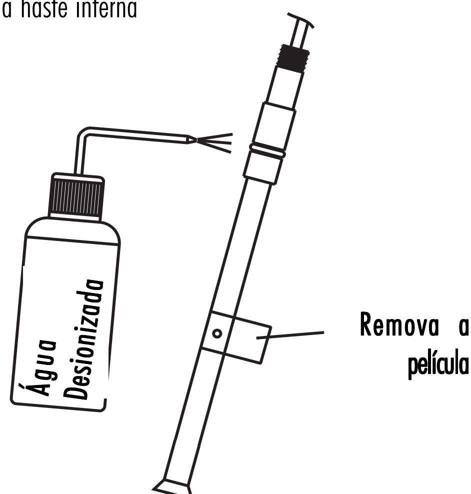
VIII. Preparação do eléctrodo

HI 4007

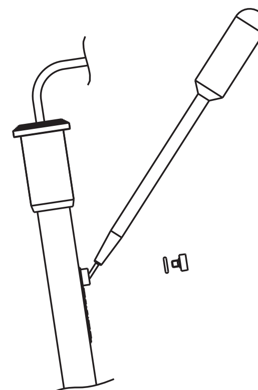
1. Remova a tampa de protecção da ponteira do sensor
2. Prepare o eléctrodo de referência, enchendo o reservatório electrolítico externo, com HI 7072.
4. Coloque o sensor e eléctrodos de referência no suporte de eléctrodo e ligue os cabos de ligação ao medidor.

HI 4107

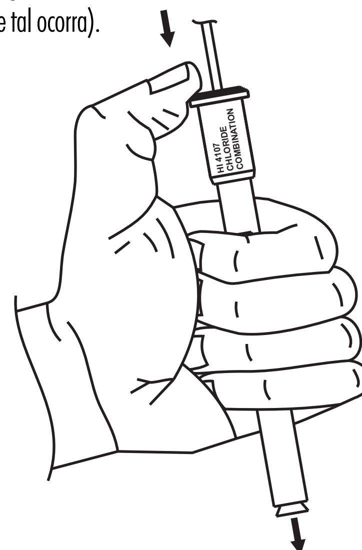
1. Retire a película que se encontra por cima da junção cerâmica na haste interna e deite-a fora. Isto apenas se utiliza para transporte ou armazenamento a longo termo.
2. Enxague a haste interna com água desionizada assegurando-se que molha o o-ring que se encontra na haste interna



3. Volte a montar o eléctrodo empurrando cuidadosamente o conjunto interior para dentro do corpo exterior, deslizando a mola pelo cabo, e apertando a tampa no seu local.
4. Remova a tampa do orifício de enchimento e o-ring no tubo do orifíco de enchimento.
8. Usando uma pipeta a conta-gotas fornecida, adicione algumas gotas de solução de enchimento HI 7072 ao eléctrodo, molhando o o-ring e lavando a câmara de solução de enchimento.



6. Segurando no corpo do eléctrodo, pressione cuidadosamente a tampa superior com o seu polegar. Isto permite que a solução de enchimento se drene do corpo. Solte a tampa e verifique se o eléctrodo volta à sua posição original (pode ter que intervir minimamente para que tal ocorra).



7. Aperte a tampa do eléctrodo ao corpo e encha o corpo do eléctrodo, até que o volume da solução de enchimento esteja mesmo abaixo do orifício de enchimento.
8. Coloque o eléctrodo num suporte de eléctrodo da Hanna HI 76404 (ou equivalente) e ligue a ficha ao medidor.